

· 监测技术 ·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2011.02.005

# ASD—ICP—AES 联用快速测定土壤中部分重金属

陈 纯, 刘 丹, 路新燕, 李金峰, 王 琪, 申进朝  
(河南省环境监测中心站, 河南 郑州 450004)

**摘 要:**采用样品全自动消解系统(Automated Sample Digestion)对土壤样品进行前处理,采用 ICP—AES 对土样中的重金属元素一次性测定。通过优化实验,获得土壤中各种重金属的最佳消解条件。结果表明,经优化的消解程序 A1 能够快速、稳定消解土壤样品,并获得理想测试结果。经检验,ASD—ICP—AES 联用的土样测试结果与国标方法测试结果无显著性差异。

**关键词:**ASD;消解程序;显著性差异

**中图分类号:**O652.6,O652.9

**文献标识码:**B

**文章编号:**1674-6732(2011)-02-0016-05

## A Fast—determination Method of Heavy Metals in Soil by ASD-ICP-AES

CHEN Chun, LIU Dan, LU Xin-yan, LI Jin-feng, WANG Qi, SHEN Jin-chao  
(Henan Provincial Environmental Monitoring Central Station, Zhengzhou, Henan 450004, China)

**ABSTRACT:** Inductive coupled plasma Atomic emission spectrometry (ICP-AES) was used to determine the concentrations of heavy metals in soil, after soil samples were pre-treated by Automated Sample Digestion (ASD) which is the latest equipment for digestion. The best determination results of all kinds of heavy metals in soil can be obtained by choosing the digestion system. Results showed the soil samples can be digested fast and stably by the optimized digestion program A1 and the good determination results can also be obtained. There is no significant differences between the results determined by ASD-ICP-AES and GB standard method.

**KEY WORDS:** ASD; digestion program; significant difference

目前,土壤全分解方法主要有酸解法、酸浸法、碱融法、微波消解法等<sup>[1]</sup>。用到的前处理仪器主要是电热板、翻转振荡器、马弗炉、专用的微波消解仪等。这些前处理方法或耗时较长,或条件苛刻,对操作人员要求较高,重现性相对较差,且做不到无人值守操作。本实验采用 DEENA 公司的全自动无机样品前处理仪进行土壤样品前处理,采用 ICP—AES 进行消解液分析。实验表明,采用 ASD 前处理,完成一个批次土壤样品(≤60个)的全消解及定容工作,只需要约 4h 的时间;仪器加热模块的单孔加热控制功能和试剂自动定量程序加入功能,保证了样品消解条件的一致性和实验的可重复性;整个前处理过程真正做到了无人值守。分析结果显示,ASD 消解土壤样品各元素融出率接近 95%。方法简单、快速、灵敏和准确,对于从事大批量土壤常规分析的实验室具有较重大的意义。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器及工作条件

全自动无机样品前处理工作站(ASD),是近年出现的一种集样品消解、溶剂分配、移液等前处理工作于一体的前处理仪器。仪器采用多通道蠕动泵自动添加试剂、石墨孔程序模块加热、红外线定容等技术。可自主完成加液、振荡摇匀、加热、冷却、定容等多个功能,并做到无人值守处理,可用于自动制备 ICP、ICP-MS、AAS 等仪器分析所需的各种样品。

实验采用 Thomas Cain 公司 DEENA 无机样

收稿日期:2010-08-11;修订日期:2010-10-14

作者简介:陈纯(1980—),男,工程师,硕士,从事金属分析与研究工作。

品全自动前处理系统(ASD)对土壤样品进行消解处理,消解液直接进入 Leeman 公司 prodigy XP 电感耦合等离子体发生光谱仪(ICP-AES)进行分

析。测试结果与采用国标方法的电热消解的结果进行比对。ICP-AES 的主要工作参数见表 1。

表 1 ICP—AES 的工作参数表

高频功率	反射功率	观测方式	载气流量	冷却气流量	等离子气流量	检测器温度	进样量	雾化器压力	水平积分时间
1.1 kW	≤1 W	水平	1.0 L/min	18 L/min	0.8 L/min	-15℃	1.4 mL/min	34 PSI	30 s

注:1 PSI(磅/吋<sup>2</sup>)=6.895 kPa。

## 1.2 主要试剂

试验用酸均为优级纯,其他试剂为分析纯,重金属标准储备液为美国安谱公司的混标液 CFFD-IV-ICPMS-71A,含 43 种元素,1% HNO<sub>3</sub> 介质。用去离子水配制的 1% 硝酸溶液配置标准使用液。标准土壤样品为标物中心的 ESS 系列标土。

## 2 实验部分

### 2.1 样品前处理

ASD 消解:准确称取制备干燥好的标准土壤样品 ESS-1、ESS-2、ESS-4 各 0.200 0 g 于 ASD 专用加热罐中,放置于加热支架上,加入几滴水润湿,依据 A1 消解程序进行处理(表 2)。

普通电热板消解:准确称取 1.000 g 上述试样 ESS-1 于 70 mL 聚四氟乙烯加热罐中,采用国标推荐方法进行消解。

取 CFFD-IV-ICPMS-71A 混标液配成合适的浓度点做标准曲线,在 ICP-AES 上测定土

样消解液中的重金属<sup>[2]</sup>。

### 2.2 实验过程中的干扰影响及其注意事项

土壤样品成分比较复杂,会对测试造成一定的基体干扰。实验采用氢氟酸+硝酸+高氯酸的消解体系,可以使土壤中的主成分 Si 以 SiF<sub>4</sub> 形式挥发;采用 ASD 来控制消解过程中的加酸量、加热温度、加热时间等,可有效减少人为因素造成的误差;采用可同时进行多元素分析的 ICP-AES 来分析待测元素,有效地降低化学干扰。

## 3 结果与讨论

### 3.1 ASD 消解土壤样品的条件优化

为获得最佳消解条件,选择一系列不同消解程序来处理 ESS-1 样品。选择 3 种具有代表性的消解程序(表 2—4)进行讨论。与 A1 消解程序相比,A2 消解程序升高了消解温度,A3 消解程序缩短了加热消解时间。测试结果见表 5,表中: $X_0$  为样品的保证值, $X_n$  为测试均值, $X_{min}$ 、 $X_{max}$  为测试极值, $S$  为标准偏差, $CV$  为变异系数。

表 2 ASD 消解程序 A1

步骤	描述	步骤	描述	步骤	描述
1	加入 1 mLH <sub>2</sub> O	8	120℃加热 60 min	15	50%强度下震摇 40 s
2	加入 2 mLHNO <sub>3</sub>	9	50%强度下震摇 30 s	16	150℃加热 15 min
3	50%强度下震摇 30 s	10	120℃加热 80 min	17	20℃加热 1 min
4	120℃加热 30 min	11	120℃加热 1 min	18	100%强度下震摇 40 s
5	加入 4 mLHF	12	冷却 10 min	19	冷却 10 min
6	加入 1 mLHClO <sub>4</sub>	13	加入 2 mLH <sub>2</sub> O	20	H <sub>2</sub> O 定容至 50 mL
7	50%强度下震摇 30 s	14	加入 2 mLHNO <sub>3</sub>	21	重复第 20 步

表3 ASD 消解程序 A2

步骤	描述	步骤	描述	步骤	描述
1	加入 1 mLH <sub>2</sub> O	8	130℃加热 60 min	15	50%强度下震摇 40 s
2	加入 2 mLHNO <sub>3</sub>	9	50%强度下震摇 30 s	16	160℃加热 15 min
3	50%强度下震摇 30 s	10	130℃加热 80 min	17	20℃加热 1 min
4	130℃加热 30 min	11	130℃加热 1 min	18	100%强度下震摇 40 s
5	加入 4 mLHF	12	冷却 10 min	19	冷却 10 min
6	加入 1 mLHClO <sub>4</sub>	13	加入 2 mLH <sub>2</sub> O	20	H <sub>2</sub> O 定容至 50 mL
7	50%强度下震摇 30 s	14	加入 2 mLHNO <sub>3</sub>	21	重复第 20 步

表4 ASD 消解程序 A3

步骤	描述	步骤	描述	步骤	描述
1	加入 1 mLH <sub>2</sub> O	8	120℃加热 50 min	15	50%强度下震摇 40 s
2	加入 2 mLHNO <sub>3</sub>	9	50%强度下震摇 30 s	16	150℃加热 15 min
3	50%强度下震摇 30 s	10	120℃加热 50 min	17	20℃加热 1 min
4	120℃加热 30 min	11	120℃加热 1 min	18	100%强度下震摇 40 s
5	加入 4 mLHF	12	冷却 10 min	19	冷却 10 min
6	加入 1 mLHClO <sub>4</sub>	13	加入 2 mLH <sub>2</sub> O	20	H <sub>2</sub> O 定容至 50 mL
7	50%强度下震摇 30 s	14	加入 2 mLHNO <sub>3</sub>	21	重复第 20 步

表5 ASD 不同消解程序分析结果比较

程序	$X_0/(mg \cdot kg^{-1})$	$X_n/(mg \cdot kg^{-1})$	$X_{min} \sim X_{max}/(mg \cdot kg^{-1})$	$S/(mg \cdot kg^{-1})$	CV/%	
A1	Cu	20.9±0.8	21.1	20.1~22.1	0.728	3.45
	Pb	23.6±1.2	30.8	29.8~32.1	0.826	2.69
	Zn	55.2±3.4	55.7	51.2~59.4	3.100	5.56
	Cr	57.2±4.2	61.2	59.3~62.5	1.129	1.84
	Ni	29.6±1.8	28.5	26.8~30.1	1.166	4.09
	Mn	1 097±27	1 060	1 025~1 099	25.867	2.44
	V	77.5±3.1	76.1	72.6~78.1	2.311	3.04
	Co	14.8±0.7	13.7	13.0~14.8	0.321	4.62
A2	Cu	20.9±0.8	19.6	19.3~21.5	0.863	3.56
	Pb	23.6±1.2	32.3	30.8~33.6	1.003	4.12
	Zn	55.2±3.4	63.7	61.4~65.3	2.943	3.86
	Cr	57.2±4.2	51.3	50.1~52.5	1.118	3.58
	Ni	29.6±1.8	27.1	25.9~28.2	1.369	4.12
	Mn	1 097±27	1 088	1 042~1 112	25.540	2.38
	V	77.5±3.1	77.2	75.0~79.3	2.635	2.89
	Co	14.8±0.7	12.9	11.7~13.8	0.564	4.77
A3	Cu	20.9±0.8	18.3	17.5~21.1	1.312	4.31
	Pb	23.6±1.2	33.6	31.7~35.0	0.985	3.08
	Zn	55.2±3.4	49.6	47.5~56.7	3.055	6.23
	Cr	57.2±4.2	52.3	51.6~55.4	1.326	2.11
	Ni	29.6±1.8	26.6	25.3~29.8	1.067	3.36
	Mn	1 097±27	1 127	1 106~1 140	24.356	1.12
	V	77.5±3.1	75.2	73.7~77.4	2.103	2.36
	Co	14.8±0.7	12.3	11.4~13.5	0.765	4.69

实验结果表明,ASD全自动消解仪的消解时间、温度对土壤样品的消解结果影响较显著。提高消解温度会使Cr、Co的测试结果变低;缩短消解时间则导致Cu、Zn、Ni、Co的测试结果明显变低。3个消解程序比较结果,在称样量0.2000g,消解用酸体系一致条件下,A1程序(总消解时间85min,消解温度120℃,为仪器设定温度,实测温度110℃),赶酸温度150℃(实测温度

140℃)的消解结果最佳。3种程序消解结果的标准偏差和相对标准偏差无明显差异。

### 3.2 准确度与精密度

采用ASD的A1消解程序对土壤标样ESS-1、ESS-2、ESS-4进行消解,每个样品做6个平行样。分析测试结果见表6。

表6 ASD前处理测试结果

样品	$X_0/(mg \cdot kg^{-1})$	$X_n/(mg \cdot kg^{-1})$	$X_{min} \sim X_{max}/(mg \cdot kg^{-1})$	$S/(mg \cdot kg^{-1})$	CV/%	
ESS-1	Cu	20.9±0.8	21.1	20.1~22.1	0.73	3.45
	Pb	23.6±1.2	30.8	29.8~32.1	0.83	2.69
	Zn	55.2±3.4	55.7	51.2~59.4	3.10	5.56
	Cr	57.2±4.2	61.2	59.3~62.5	1.13	1.84
	Ni	29.6±1.8	28.5	26.8~30.1	1.17	4.09
	Mn	1 097±27	1 060	1 025~1 099	25.9	2.44
	V	77.5±3.1	76.1	72.6~78.1	2.31	3.04
	Co	14.8±0.7	13.7	13.0~14.8	0.32	4.62
ESS-2	Cu	27.6±0.5	27.3	26.3~28.5	1.01	3.72
	Pb	24.6±1.0	31.3	29.9~33.2	1.28	4.09
	Zn	63.5±3.5	64.5	60.5~68.2	2.54	3.94
	Cr	75.9±4.6	81.4	78.5~86.2	2.77	3.40
	Ni	33.6±1.6	32.0	30.4~34.1	1.34	4.18
	Mn	1 063±36	1 056	1 023~1 100	25.5	2.42
	V	105±4	102	98~105	2.97	2.91
ESS-4	Co	25.6±1.2	23.4	21.5~24.5	1.12	4.79
	Cu	26.3±1.7	26.8	24.5~28.1	1.23	4.62
	Pb	22.6±1.7	29.3	27.8~30.3	0.92	3.12
	Zn	69.1±3.5	69.6	67.8~75.5	3.05	9.07
	Cr	70.4±4.9	75.2	73.8~77.8	1.55	2.06
	Ni	32.8±1.7	32.6	30.7~33.6	1.07	3.30
	Mn	694±36	698	688~708	8.34	1.16
	V	90.0±2.0	90.8	87.6~93.5	2.01	2.15
Co	13.3±0.5	13.3	12.6~14.0	0.66	4.99	

测试结果表明,ASD 前处理对土壤中的 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Mn、V、Co 等重金属元素的溶出较为稳定。其中,Cu、Zn、Cr、Ni、V 元素的测试结果均在测试样的保证区间范围内;Mn、Co 的部分测试结果略低于保证值,偏差均在 5% 以内;Pb 的测试结果明显高于保证值,需通过系数校正法对结果进行校正。如果校正系数选用  $K=1.29$ ,则 3 个标准样品的 Pb 测试结果均可落在保证值区间范围内。土壤中各元素连续 6 次测试结果的变异系数均控制在 10% 以内;除了 Zn 元素外,其他重金属测试结果的变异系数均控制在 5% 以内,属可接受的范围。本消解方法消解完全、结果重现性良好。

### 3.3 ASD 法与电热板消解法测试结果比较

分别采用 ASD 和电热板对标准土样 ESS-2 进行消解,6 次消解测试结果列于表 7。

表 7 采用不同消解方法测试结果

样品	元素	ASD 消解		电热板消解	
		$X_1$	$S_1$	$S_2$	$X_2$
ESS-2	Cu	27.3	1.013	27.8	0.650
	Pb	31.3	1.279	29.9	1.111
	Zn	64.5	2.538	65.0	2.416
	Cr	81.4	2.767	83.1	6.998
	Ni	32.0	1.336	33.0	1.448
	Mn	1056	25.540	1068	18.597
	V	102	2.966	103	2.787
	Co	23.4	1.118	25.4	1.266

对采用 2 种不同消解方法的测试结果进行 F 检验:

$$t = (\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d) \sqrt{n} / \sqrt{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}$$

其中: $n_1 = n_2 = 6$ ,  $f = n_1 + n_2 - 2 = 10$ 。

计算出各元素测试结果的 t 值,如表 8 所示。

表 8 ESS-2 采用 2 种前处理方法重金属测试结果 t 值

元素	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Mn	V	Co
t 值	-0.455	0.905	-0.156	-0.248	-0.556	-0.416	-0.268	-1.297

由 t 表查得  $t_{0.05(10)} = 2.228$ ,表 8 中  $|t| < t_{0.05(10)}$ ,表明采用 ASD 消解和采用电热板消解,8 种元素的测试结果无显著性差异。

## 4 结论

实验建立了 ASD-ICP-AES 联用快速测试土壤中 Cu、Pb、Zn 等 8 种元素的分析方法。该方法在大批量分析土壤中多种重金属元素时,每批次消解时间可控制在 200 min 以内,较普通电热板手动操作消解法节约 40% 左右的时间,大大提高了检测效率。方法的加酸量、加热温度和时间以及定容体积均严格可控,与电热板手动消解、微波消解方法相比,省略了转移定容阶段,既节省时间,又减少了人为操作误差,具备相当的优势。

以 ESS-1、ESS-2、ESS-4 作为标准土样,6 次测试结果的重现性良好,除 Pb 元素外,其他重金

属的测试结果与保证值的偏差均控制在 5% 范围内;Pb 元素可通过较恒定的校正系数法将结果校正;各元素的加标回收率均符合要求;除 Zn 外其他各元素的相对标准偏差可控制在 5% 以内,较普通电热板手动操作消解法的相对标准偏差降低了 5 个百分点。

本方法具有更高的灵敏度和检测精度,省时省力,对于大批次样品的土壤重金属污染物调查研究具有较显著的实际意义。

### [参考文献]

- [1] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992:65-69.
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版社,2002:286-354.